

506,604

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



10 SEP 2004
10 SEP 2004

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. September 2003 (18.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/076169 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B29C 70/64,
45/14, B08B 17/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01114

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Februar 2003 (05.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 10 673.8 12. März 2002 (12.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): CREAMIS GESELLSCHAFT FÜR TECH-
NOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE];
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NUN, Edwin [DE/DE];
Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck (DE). DAMBACHER,
Gernot [DE/DE]; Grosse Geldstrasse 8, 45657 Reck-
linghausen (DE). SCHLEICH, Bernhard [AT/DE];
Hindemithweg 2, 45657 Recklinghausen (DE). OLES,
Markus [DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAMIS GESELLSCHAFT
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; In-
tellectual Property Management, PATENTE u. MARKEN,
Bau 1042/PB 15, Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: INJECTION MOLDED BODY HAVING SELF-CLEANING PROPERTIES, AND METHOD FOR PRODUCING IN-
JECTION MOLDED BODIES OF THIS TYPE

(54) Bezeichnung: SPRITZGUSSKÖRPER MIT SELBSTREINIGENDEN EIGENSCHAFTEN UND VERFAHREN ZUR HER-
STELLUNG SOLCHER SPRITZGUSSKÖRPER

(57) Abstract: The invention relates to injection molded bodies with surfaces having self-cleaning properties, and to a simple method
for producing these self-cleaning surfaces. The inventive method is simple by virtue of the fact that it can involve the use of existing
tools. Injection molded parts are generally produced by using injection molds into which the material is injected. The inventive
method uses this technique by applying microparticles to the injection mold before the actual injection molding whereby, during
injection molding, these particles are transferred to the injection molded part while being pressed into the surface thereof. The in-
ventive method makes it possible to obtain self-cleaning surfaces comprising particles with a fissured structure without having to
apply an additional embossed layer or foreign material supporting layer to the shaped bodies. Inventive injection molded bodies can
be three-dimensional articles of almost any type.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Spritzgusskörper mit Oberflächen, die selbstreinigende Eigenschaften aufweisen
sowie ein einfaches Verfahren zur Herstellung solcher selbstreinigenden Oberflächen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist sehr ein-
fach, da es sich bereits vorhandener Gerätschaften bedienen kann. Üblicherweise werden Spritzgussteile mittels Spritzgussformen
hergestellt, in die das Material eingespritzt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren bedient sich dieses Verfahrens, in dem auf die
Spritzgussform vor dem eigentlichen Spritzgießen Mikropartikel aufgetragen werden, die beim Spritzgießen auf das Spritzgussteil
übertragen werden, in dem die Partikel in die Oberfläche des Spritzgussteils eingedrückt werden. Durch das erfindungsgemäße Ver-
fahren sind selbstreinigende Oberflächen zugänglich, die Partikel mit einer zerklüfteten Struktur aufweisen, ohne dass eine zusätzli-
che Prägeschicht oder Fremdmaterialträgerschicht auf die Formkörper aufgebracht werden muss. Erfindungsgemäße Spritzgusskör-
per können dreidimensionale Gegenstände nahezu jeglicher Art sein.

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/076169 A2



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Spritzgusskörper mit selbstreinigenden Eigenschaften und Verfahren zur Herstellung solcher Spritzgusskörper

Die Erfindung betrifft Spritzgusskörper mit selbstreinigenden Oberflächen und Verfahren zu deren Herstellung.

Aus der Oberflächentechnik sind verschiedene Verfahren zur Behandlung von Oberflächen bekannt, die diese Oberflächen schmutz- und wasserabweisend ausrüsten. So ist z. B. bekannt, dass zum Erzielen einer guten Selbstreinigung einer Oberfläche die Oberfläche neben einer hydrophoben Oberfläche auch eine gewisse Rauigkeit aufweisen muss. Eine geeignete Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass schon geringe Mengen bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnimmt und die Oberfläche reinigen (WO 96/04123; US 3 354 022, C. Neinhuis, W. Barthlott, Annals of Botany 79, (1997), 667).

Das Wassertropfen auf hydrophoben Oberflächen besonders dann, wenn sie strukturiert sind, abrollen, allerdings ohne Selbstreinigung zu erkennen, wurde bereits 1982 von A. A. Abramson in Chimia i Shisn russ.11, 38, beschrieben.

Stand der Technik bezüglich selbstreinigender Oberflächen ist, gemäß EP 0 933 388, dass für solche selbstreinigenden Oberflächen ein Aspektverhältnis von größer 1 und eine Oberflächenenergie von kleiner 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der Quotient von mittlerer Höhe zur mittleren Breite der Struktur. Vorgenannte Kriterien sind in der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert. Die aus einem hydrophoben, wachsartigen Material gebildete Oberfläche einer Pflanze weist Erhebungen auf, die bis zu einigen μm voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im Wesentlichen nur mit den Spitzen der Erhebungen in Berührung. Solche wasserabstoßenden Oberflächen werden in der Literatur vielfach beschrieben. Ein Beispiel dafür ist ein Artikel in Langmuir 2000, 16, 5754, von Masashi Miwa et al, der beschreibt, dass Kontaktwinkel und Abrollwinkel mit zunehmender Strukturierung künstlicher Oberflächen, gebildet aus Böhmit, aufgetragen auf eine spingecoatete Lackschicht und anschließend kalziniert, zunehmen.

Die Schweizer Patentschrift CH-PS 268 258 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Aufbringen von Pulvern, wie Kaolin, Talkum, Ton oder Silicagel, strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Die Pulver werden durch Öle und Harze auf Basis von Organosilizium-Verbindungen auf der Oberfläche fixiert.

5

Der Einsatz von hydrophoben Materialien, wie perfluorierten Polymeren, zur Herstellung von hydrophoben Oberflächen ist bekannt. DE 197 15 906 A1 beschreibt, dass perfluorierte Polymere, wie Polytetrafluorethylen, oder Copolymere aus Polytetrafluorethylen mit Perfluoroalkylvinylethern, hydrophobe Oberflächen erzeugen, die strukturiert sind und ein
10 geringes Anhaftvermögen gegenüber Schnee und Eis aufweisen. In JP 11171592 wird ein wasserabweisendes Produkt und dessen Herstellung beschrieben, wobei die schmutzabweisende Oberfläche dadurch hergestellt wird, dass ein Film auf die zu behandelnde Oberfläche aufgetragen wird, der feine Partikel aus Metalloxid und das Hydrolysat eines Metallalkoxids bzw. eines Metallchelates aufweist. Zur Verfestigung dieses Films muss das
15 Substrat, auf welches der Film aufgebracht wurde, bei Temperaturen von oberhalb 400 °C gesintert werden. Dieses Verfahren ist deshalb nur für Substrate einsetzbar, welche auf Temperaturen von oberhalb 400 °C aufgeheizt werden können.

Die bisher üblichen Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen sind
20 aufwendig und vielfach nur begrenzt einsetzbar. So sind Prägetechniken unflexibel, was das Aufbringen von Strukturen auf verschieden geformte, dreidimensionale Körper betrifft. Zur Erzeugung planer, großflächiger Beschichtungsfolien fehlt heute noch eine geeignete Technologie. Verfahren, bei denen strukturbildende Partikel mittels eines Trägers - wie beispielsweise eines Klebers - auf Oberflächen aufgebracht werden, haben den Nachteil, dass
25 Oberflächen aus den verschiedensten Materialkombinationen erhalten werden, die z. B. bei Wärmebelastung unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, was zu einer Beschädigung der Oberfläche führen kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Verfahren zur Herstellung von
30 selbstreinigenden Oberflächen auf dreidimensionalen Formkörpern bereitzustellen. Dabei sollte eine möglichst einfache Technik angewandt und eine Dauerhaftigkeit der selbstreinigenden Oberflächen erzielt werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch Aufbringen von hydrophoben, nanostrukturierten Partikeln auf die innere Werkzeugoberfläche einer Spritzgussform und anschließendes Spritzen eines Spritzgussteiles in dieser Spritzgussform, die Partikel fest auf der Oberfläche des Spritzgusskörpers eingebunden werden können.

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Spritzgusskörper mit zumindest einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften aufweist, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass die Oberfläche zumindest eine fest verankerte Lage von Mikropartikeln aufweist, welche Erhebungen bilden.

10

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Spritzgusskörpern mit zumindest einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften und durch Mikropartikel gebildete Erhebungen aufweist, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass Mikropartikel vor einem Spritzgusschritt auf die innere Werkzeug-

15 oberfläche einer Spritzgussform aufgebracht werden und anschließend ein Spritzguss in dieser Spritzgussform durchgeführt wird, bei welchem die Mikropartikel in die Oberfläche des Spritzgusskörpers eingedrückt werden.

20

Außerdem sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Gefäße, Gehäuse, Halbzeuge, Abdeckplatten, Fassungen oder Lampenschirme mit einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften und Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweist, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass es sich bereits vorhandener Gerätschaften für die Herstellung von Spritzgusskörpern bedienen kann. Üblicherweise werden Spritzgussteile mittels Spritzgussformen hergestellt, in die das Material eingespritzt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren bedient sich dieses Verfahrens, in dem auf die Spritzgussform vor dem eigentliche Spritzgießen Mikropartikel aufgetragen werden, die beim Spritzgießen auf das Spritzgussteil übertragen werden, in dem die Partikel in die Oberfläche des Spritzgussteils

30 eingedrückt werden. Aus diese einfache Weise sind Spritzgusskörper mit selbstreinigenden Oberflächen zugänglich, die Partikel mit einer zerklüfteten Struktur aufweisen, ohne dass eine zusätzliche Prägeschicht oder Fremdmaterialträgerschicht auf den Spritzgusskörpern

aufgebracht werden muss.

Die erfindungsgemäßen Spritzgusskörper haben den Vorteil, dass strukturbildende Partikel nicht von einem Trägermaterial fixiert werden und damit eine unnötig hohe Zahl der Materialkombinationen, und die damit verbundenen negativen Eigenschaften vermieden wird.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind selbstreinigende Spritzgusskörper zugänglich, bei denen die Selbstreinigung weder durch einen zusätzlichen Materialauftrag für die Partikelfixierung, noch durch einen zusätzlichen chemischen Prozess erreicht wird.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass kratzempfindliche Oberflächen nicht durch nachträgliches mechanisches Aufbringen einer Trägerschicht und/oder von Partikeln geschädigt werden.

Ganz besonders vorteilhaft erweist sich der Umstand, dass beliebige durch Spritzguss herstellbare Flächengrößen selbstreinigend ausgerüstet werden können.

Ein weiterer Vorteil ist die Entformbarkeit von feinstrukturierten Formkörpern. Werkzeuge, die strukturiert sind, können dies nicht immer sicherstellen.

Die Erfindung wird nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne auf diese Ausführungsformen beschränkt zu sein.

Die erfindungsgemäßen Spritzgusskörper mit zumindest einer Oberfläche, die selbst-reinigende Eigenschaften aufweist, zeichnen sich dadurch aus, dass die Oberfläche zumindest eine fest verankerte Lage von Mikropartikel aufweist, welche Erhebungen bilden. Durch die zumindest teilweise vorhandenen Erhebungen auf der Oberfläche der Formkörper in Kombination mit einer Hydrophobie wird sichergestellt, dass diese Oberflächenbereiche nur schwer benetzbar sind und somit selbstreinigende Eigenschaften aufweisen. Die fest verankerte Lage von Mikropartikeln wird dadurch erhalten, dass vor dem Spritzgießen Mikropartikel als Schicht auf das Spritzgusswerkzeug aufgebracht wird und anschließend mit diesem Werkzeug spritzgegossen wird. Beim Spritzguss werden die Mikropartikel in die Spritzgussmasse

zumindest teilweise eingedrückt und beim Erstarren der Spritzgussmasse von dieser festgehalten und damit verankert, wobei eine besonders stabile Verankerung erhalten wird, wenn Mikropartikel, die eine Feinstruktur auf der Oberfläche aufweisen, eingesetzt werden, da die Feinstruktur von der Spritzgussmasse teilweise ausgefüllt wird und nach dem Erstarren der Spritzgussmasse viele Verankerungspunkte vorhanden sind. Unter einer Lage von Mikropartikeln wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Ansammlung von Mikropartikeln an der Oberfläche verstanden, die Erhebungen bilden. Die Lage kann so ausgebildet sein, dass die Oberfläche ausschließlich Mikropartikel, fast ausschließlich Mikropartikel oder aber auch Mikropartikel in einem Abstand von 0 bis 10, insbesondere 0 bis 3 Partikeldurchmessern zueinander aufweist.

Die Oberflächen der Spritzgusskörper mit selbstreinigenden Eigenschaften weisen vorzugsweise mindestens eine Lage mit Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 20 nm bis 25 μm und einem mittleren Abstand von 20 nm bis 25 μm , vorzugsweise mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 10 μm und/oder einem mittleren Abstand von 50 nm bis 10 μm und ganz besonders bevorzugt mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 4 μm und/oder einem mittleren Abstand von 50 nm bis 4 μm auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Spritzgusskörper Oberflächen mit Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 0,25 bis 1 μm und einem mittleren Abstand von 0,25 bis 1 μm auf. Unter dem mittleren Abstand der Erhebungen wird im Sinne der vorliegenden Erfindung der Abstand der höchsten Erhebung einer Erhebung zur nächsten höchsten Erhebung verstanden. Hat eine Erhebung die Form eines Kegels so stellt die Spitze des Kegels die höchste Erhebung der Erhebung dar. Handelt es sich bei der Erhebung um einen Quader, so stellt die oberste Fläche des Quaders die höchste Erhebung der Erhebung dar.

25

Die Benetzung von Körpern und damit die selbstreinigende Eigenschaft lässt sich durch den Randwinkel, den ein Wassertropfen mit der Oberfläche bildet, beschreiben. Ein Randwinkel von 0 Grad bedeutet dabei eine vollständige Benetzung der Oberfläche. Die Messung des statischen Randwinkels erfolgt in der Regel mittels Geräten, bei denen der Randwinkel optisch bestimmt wird. Auf glatten hydrophoben Oberflächen werden üblicherweise statische Randwinkel von kleiner 125 ° gemessen. Die vorliegenden Spritzgusskörper mit selbstreinigenden Oberflächen weisen statische Randwinkel von vorzugsweise größer 130 ° auf,

30

bevorzugt größer 140 ° und ganz besonders bevorzugt größer 145 ° auf. Es wurde außerdem gefunden, dass eine Oberfläche nur dann gute selbstreinigende Eigenschaften aufweist, wenn diese eine Differenz zwischen Fortschritt- und Rückzugswinkel von maximal 10 ° aufweist, weshalb erfindungsgemäße Oberflächen vorzugsweise eine Differenz zwischen Fortschritt- und Rückzugswinkel von kleiner 10 °, vorzugsweise kleiner 5 ° und ganz besonders bevorzugt kleiner 4 ° aufweisen. Für die Bestimmung des Fortschrittswinkels wird ein Wassertropfen mittels einer Kanüle auf die Oberfläche gesetzt und durch Zugabe von Wasser durch die Kanüle der Tropfen auf der Oberfläche vergrößert. Während der Vergrößerung gleitet der Rand des Tropfens über die Oberfläche und der Kontaktwinkel wird Fortschrittswinkel bestimmt. Der Rückzugswinkel wird an dem selben Tropfen gemessen, nur wird durch die Kanüle dem Tropfen Wasser entzogen und während des Verkleinerns des Tropfens der Kontaktwinkel gemessen. Der Unterschied zwischen beiden Winkeln wird als Hysterese bezeichnet. Je kleiner der Unterschied ist, desto geringer ist die Wechselwirkung des Wassertropfens mit der Oberfläche der Unterlage und desto besser ist der Lotuseffekt.

15

Die erfindungsgemäßen Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften weisen bevorzugt ein Aspektverhältnis der Erhebungen von größer 0,15 auf. Vorzugsweise weisen die Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, ein Aspektverhältnis von 0,3 bis 0,9 auf, besonders bevorzugt von 0,5 bis 0,8 auf. Das Aspektverhältnis ist dabei definiert als der Quotient von maximaler Höhe zur maximalen Breite der Struktur der Erhebungen.

20

Die erfindungsgemäßen Spritzgusskörper mit Oberflächen, die selbstreinigende Eigenschaften und Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweisen, zeichnen sich dadurch aus, dass die Oberflächen vorzugsweise Kunststoffoberflächen sind, in die Partikel direkt eingebunden bzw. verankert und nicht über Trägersysteme oder ähnliches angebunden sind.

25

Die Partikel werden an die Oberfläche angebunden bzw. verankert in dem die Partikel beim Spritzgießen in das Material des Spritzgusskörpers eingedrückt werden. Um die genannten Aspektverhältnisse zu erzielen ist es vorteilhaft, wenn zumindest ein Teil der Partikel, vorzugsweise mehr als 50 % der Partikel, vorzugsweise nur bis zu 90 % ihres Durchmessers in die Oberfläche des Spritzgusskörpers eingedrückt werden. Die Oberfläche weist deshalb bevorzugt Partikel auf, die mit 10 bis 90 %, bevorzugt 20 bis 50 % und ganz besonders

30

bevorzugt von 30 bis 40 % ihres mittleren Partikeldurchmessers in der Oberfläche verankert sind und damit mit Teilen ihrer inhärent zerklüfteten Oberfläche noch aus den Spritzgussteilen herausragen. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass die Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, ein genügend großes Aspektverhältnis von vorzugsweise zumindest
5 0,15 aufweisen. Auf diese Weise wird außerdem erreicht, dass die fest verbundenen Partikel sehr haltbar mit der Oberfläche des Formkörpers verbunden sind. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als das Verhältnis von maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebungen. Ein als ideal kugelförmiger angenommener Partikel, der zu 70 % aus der Oberfläche des Spritzgusskörpers herausragt weist gemäß dieser Definition ein Aspektverhältnis von 0,7 auf.
10 Es sei explizit daraufhingewiesen, dass die erfindungsgemäßen Partikel keine kugelige Form aufweisen müssen.

Die mit der Oberfläche fest verbundenen Mikropartikel, die die Erhebungen auf der Oberfläche der Spritzgusskörper bilden, sind vorzugsweise ausgewählt aus Silikaten, Mineralien,
15 Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, ganz besonders bevorzugt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Mischoxiden, dotierten Silikaten, Titandioxiden oder pulverförmige Polymeren.

Bevorzugt Mikropartikel weisen einen Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm, besonders
20 bevorzugt von 0,1 bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30 µm auf. Geeignete Mikropartikel können aber auch einen Durchmesser von kleiner als 500 nm aufweisen oder sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 bis 100 µm zusammenlagern.

25 Besonders bevorzugte Mikropartikel, welche die Erhebungen der strukturierten Oberfläche bilden, sind solche, die eine unregelmäßige, luftig-zerklüftete Feinstruktur im Nanometerbereich auf der Oberfläche aufweisen. Dabei weisen die Mikropartikel mit der unregelmäßigen, luftig-zerklüfteten Feinstruktur vorzugsweise Erhebungen mit einem Aspektverhältnis in den Feinstrukturen von größer 1, besonders bevorzugt größer 1,5 auf. Das Aspektverhältnis ist
30 wiederum definiert als Quotient aus maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebung. In Fig. 1 wird der Unterschied der Erhebungen, die durch die Partikel gebildet werden und die Erhebungen, die durch die Feinstruktur gebildet werden schematisch verdeutlicht. Die Figur

zeigt die Oberfläche eines Spritzgusskörpers X, die Partikel P aufweist (Zur Vereinfachung der Darstellung ist nur ein Partikel abgebildet). Die Erhebung, die durch den Partikel selbst gebildet wird, weist ein Aspektverhältnis von ca. 0,71 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe des Partikels mH , die 5 beträgt, da nur der Teil des Partikels einen Beitrag zur Erhebung leistet, der aus der Oberfläche des Spritzgusskörpers X herausragt, und der maximalen Breite mB , die im Verhältnis dazu 7 beträgt. Eine ausgewählte Erhebung der Erhebungen E, die durch die Feinstruktur der Partikel auf den Partikeln vorhanden sind, weist ein Aspektverhältnis von 2,5 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe der Erhebung mH' , die 2,5 beträgt und der maximalen Breite mB' , die im Verhältnis dazu 1 beträgt.

Bevorzugte Mikropartikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, sind solche Partikel, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Mischoxiden, dotierten Silikaten, Titandioxiden oder pulverförmige Polymeren aufweisen.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die Mikropartikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen, wobei die hydrophoben Eigenschaften auf die Materialeigenschaften der an den Oberflächen der Partikel vorhandenen Materialien selbst zurückgehen können oder aber durch eine Behandlung der Partikel mit einer geeigneten Verbindung erhalten werden kann. Die Mikropartikel können vor oder nach dem Aufbringen bzw. Anbinden auf bzw. an die Oberfläche des Spritzgusskörpers mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet worden sein.

Zur Hydrophobierung der Partikel vor oder nach dem Aufbringen auf die Oberfläche können diese mit einer zur Hydrophobierung geeigneten Verbindung, z. B. aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane behandelt werden.

Im Folgenden werden besonders bevorzugte Mikropartikel näher erläutert. Die Partikel können aus unterschiedlichen Bereichen kommen. Beispielsweise können es Silikate sein, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Kieselsäuren oder Titandioxide, Aerosile® oder pulverförmige Polymere, wie z. B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE. Als Partikelsysteme eignen sich im Besonderen hydrophobierte

pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile®. Zur Generierung der selbstreinigenden Oberflächen ist neben der Struktur auch eine Hydrophobie nötig. Die eingesetzten Partikel können selbst hydrophob sein, wie beispielsweise pulverförmiges Polytetrafluorethylen (PTFE). Die Partikel können hydrophob ausgerüstet sein, wie beispielsweise das Aerosil VPR
5 411® oder Aerosil R 8200®. Sie können aber auch nachträglich hydrophobiert werden. Hierbei ist es unwesentlich, ob die Partikel vor dem Auftragen oder nach dem Auftragen hydrophobiert werden. Solche zu hydrophobierenden Partikel sind beispielsweise Aeroperl 90/30®, Sipernat Kieselsäure 350®, Aluminiumoxid C®, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder Aeroperl P 25/20®. Bei letzteren erfolgt die Hydrophobierung zweckmäßig durch Behandlung mit
10 Perfluoralkylsilanverbindungen und anschließender Temperung.

Die Spritzgusskörper können die Erhebungen auf allen Oberflächen oder nur auf bestimmten Oberflächen oder auf Teilbereichen dieser aufweisen. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Spritzgusskörper die Erhebungen auf allen Oberflächen auf.

15

Die Spritzgusskörper selbst können als Material vorzugsweise Polymere auf der Basis von Polycarbonaten, Polyoxymethylenen, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylenen, Polypropylenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Polyalkenen, cyclischen Polyalkenen, Polyacrylnitril
20 oder Polyalkylenterephthalaten, sowie deren Gemische oder Copolymere, auf. Besonders bevorzugt weisen die Spritzgusskörper als Material ein Material, ausgewählt aus Poly(vinylidenfluorid), Poly(hexafluorpropylen), Poly(perfluorpropylenoxid), Poly(fluoralkylacrylat), Poly(fluoralkylmethacrylat), Poly(vinylperfluoralkylether) oder andere Polymere aus Perfluoralkoxyverbindungen, Poly(ethylen), Poly(propylen), Poly(isobuten),
25 Poly(4-methyl-1-penten) oder Polynorbonen als Homo- oder Copolymer aufweisen. Ganz besonders bevorzugt weisen die Spritzgusskörper als Material für die Oberfläche Poly(ethylen), Poly(propylen), Polymethylmethacrylaten, Polystyrolen, Polyestern, Acrylnitril-Butadien-Styrol Terpolymere (ABS) oder Poly(vinylidenfluorid) auf.

30 Die erfindungsgemäßen Spritzgusskörper werden vorzugsweise gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Spritzgusskörpern mit zumindest einer Oberfläche die selbstreinigende Eigenschaften und durch Mikropartikel gebildete Erhebungen

aufweist, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass Mikropartikel vor einem Spritzgusschritt auf die innere Oberfläche der Spritzgussform aufgebracht werden und anschließend ein Spritzgusschritt durchgeführt wird, bei welchem die Mikropartikel in die Oberfläche des Spritzgusskörpers eingedrückt werden. Die Spritzgussform ist vorzugsweise eine Form, die für die Herstellung von herkömmlichen Spritzgusskörpern üblicherweise verwendet wird. Solche üblichen Spritzgussformen können z. B. aus zwei Teilen bestehen, dem Gesenk und dem Kern. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Mikropartikel auf das Gesenk (Matrize) und/oder auf den Kern (Patrize) aufgebracht werden.

10 Das Eindrücken erfolgt vorzugsweise so, dass zumindest ein Teil der Partikel, vorzugsweise zumindest 50 % der Partikel nur zu maximal 90 % ihres Durchmessers, vorzugsweise mit 10 bis 70 %, bevorzugt mit 20 bis 50 % und ganz besonders bevorzugt mit 30 bis 40 % ihres mittleren Partikeldurchmessers in die Oberfläche des Spritzgusskörpers eingedrückt werden.

15 Als Material für das erfindungsgemäße Verfahren können alle zum Spritzgießen von Spritzgusskörpern geeigneten Polymere eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Materialien für das Spritzgießen Polymere eingesetzt, die ein Polymer auf der Basis von Polycarbonaten, Polyoxymethylenen, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, Polyvinylchlorid, Polyethylenen, Polypropylenen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Polyalkenen, cyclischen Polyalkenen, 20 Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen, Polyacrylnitril oder Polyalkylenterephthalaten, Poly(vinylidenfluorid), Poly(hexafluorpropylen), Poly(perfluorpropylenoxid), Poly(fluoralkylacrylat), Poly(fluoralkylmethacrylat), Poly(vinylperfluoralkylether) oder andere Polymere aus Perfluoralkoxyverbindungen, Poly(isobuten), ABS, Poly(4-methyl-1-penten), Polynorbonen als Homo- oder Copolymer oder deren Gemische, aufweisen.

25

Die Mikropartikel, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren in die Oberfläche des Spritzgusskörpers eingedrückt werden, werden vor dem Teilschritt des Eindrückens durch Spritzgießen auf die Oberfläche der Spritzgussform aufgebracht. Das Aufbringen erfolgt vorzugsweise durch Besprühen. Das Aufbringen der Mikropartikel auf die Spritzgussform ist insbesondere deshalb vorteilhaft, weil das Mikropulver verhindert, dass nach Beendigung des Spritzgussvorganges das Material des Spritzgusskörpers an der Form anhaftet, da das Material selbst kaum bzw. gar nicht mit der Form in Kontakt kommt, da die Mikropartikel zur Erzielung

30

der bevorzugten Abstände der Erhebungen sehr dicht auf die Form aufgebracht werden.

Das Aufsprühen der Mikropartikel auf die Form kann z. B. durch Aufsprühen von Mikropartikelpulvern aufweisenden Aerosolen oder Dispersionen, die neben den
5 Mikropartikeln ein Treibmittel oder ein, vorzugsweise leicht flüchtiges Lösemittel aufweisen, erfolgen, wobei das Aufsprühen von Suspensionen bevorzugt ist. Als Lösemittel weisen die eingesetzten Suspensionen vorzugsweise einen Alkohol, insbesondere Ethanol oder Iso-
Propanol, Ketone, wie z. B. Aceton oder Methylethylketon, Ether, wie z. B. Diisopropylether, oder auch Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die
10 Suspensionen Alkohole auf. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Suspension von 0,1 bis 10, bevorzugt von 0,25 bis 7,5 und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-% Mikropartikel bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension aufweist. Insbesondere bei dem Aufsprühen
einer Dispersion kann es vorteilhaft sein, wenn das Spritzgusswerkzeug eine Werkzeugoberflächentemperatur von 30 bis 150 °C aufweist. Je nach herzustellendem
15 Spritzgusskörper bzw. dem dafür verwendeten Material kann die Temperatur der Form aber auch unabhängig vom Mikropartikelpulver bzw. dem Aufbringen des Mikropartikelpulvers eine Temperatur im genannten Bereich aufweisen.

Der Druck, mit dem das Material in die Spritzgussform gespritzt wird beträgt vorzugsweise
20 größer 40 bar, ist aber, ebenso wie andere beim Spritzgießen zu beachtenden Parameter, wie z. B. die Temperatur, von der Art des zum Spritzgießen verwendeten Polymeren, der Ausführungsform des Spritzgusswerkzeuges (z. B. als Heißkanalwerkzeug) sowie von der verwendeten Geometrie des Spritzgussteiles abhängig. Das Ermitteln der Spritzgussparameter
gehört zum Wissen eines Fachmanns und wird hier nicht näher erläutert. Informationen zum
25 Spritzgießen sind beispielsweise in Hans Batzer, Polymere Werkstoffe, Georg Thieme Verlag Stuttgart – New York, 1984 oder in Kunststoff Handbuch 1, Die Kunststoffe; Chemie, Physik, Technologie, Bodo Carlowitz (Herausgeber), Hanser Verlag München, 1990 nachzulesen.

Als Mikropartikel werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise solche
30 eingesetzt, die zumindest ein Material, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren aufweisen. Vorzugsweise werden Mikropartikel eingesetzt, die einen Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm, besonders

bevorzugt von 0,1 bis 50 μm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30 μm aufweisen. Es können auch Mikropartikel mit Durchmessern von kleiner als 500 nm eingesetzt werden. Geeignet sind aber auch Mikropartikel, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 bis 100 μm zusammenlagern.

5

Bevorzugt werden als Mikropartikel, insbesondere als Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, solche Partikel eingesetzt, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Mischoxiden, dotierten Silikaten, Titandioxiden oder pulverförmige Polymeren aufweisen. Bevorzugte Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, weisen in dieser Feinstruktur Erhebungen auf, die ein Aspektverhältnis von größer 1, besonders bevorzugt größer 1,5 und ganz besonders bevorzugt größer 2,5 aufweisen. Das Aspektverhältnis ist wiederum definiert als Quotient aus maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebung.

15

Vorzugsweise weisen die Mikropartikel hydrophobe Eigenschaften auf, wobei die hydrophoben Eigenschaften auf die Materialeigenschaften der an den Oberflächen der Partikel vorhandenen Materialien selbst zurückgehen können oder aber durch eine Behandlung der Partikel mit einer geeigneten Verbindung erhalten werden kann. Die Partikel können vor oder nach dem Eindrücken in die Oberfläche mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden.

20

Zur Hydrophobierung der Mikropartikel vor oder nach dem Eindrücken (Verankern) in die Oberfläche des Spritzgusskörpers können diese mit einer zur Hydrophobierung geeigneten Verbindung z. B. aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane, wie sie beispielsweise unter dem Namen Dynasylan von der Degussa AG angeboten werden, behandelt werden.

25

Im Folgenden werden die bevorzugt eingesetzten Mikropartikel näher erläutert. Die eingesetzten Partikel können aus unterschiedlichen Bereichen kommen. Beispielsweise können es Titandioxide sein, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Kieselsäuren oder pyrogene Silikate, Aerosile® oder pulverförmige Polymere, wie z. B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE. Als Partikelsysteme eignen sich im

30

Besonderen hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile. Zur Generierung der selbstreinigenden Oberflächen ist neben der Struktur auch eine Hydrophobie nötig. Die eingesetzten Partikel können selbst hydrophob sein, wie beispielsweise das PTFE. Die Partikel können hydrophob ausgerüstet sein, wie beispielsweise das Aerosil VPR 411[®] oder Aerosil R 8200[®]. Sie können aber auch nachträglich hydrophobiert werden. Hierbei ist es unwesentlich, ob die Partikel vor dem Auftragen oder nach dem Auftragen hydrophobiert werden. Solche zu hydrophobierenden Partikel sind beispielsweise Aeroperl 90/30[®], Sipernat Kieselsäure 350[®], Aluminiumoxid C[®], Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder Aeroperl P 25/20[®]. Bei letzteren erfolgt die Hydrophobierung zweckmäßig durch Behandlung mit Perfluoralkylsilanverbindungen und anschließender Temperung.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens sind dreidimensionale Formkörper mit einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften und Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweist, zugänglich. Die Formkörper können jedwede Form aufweisen, die mit den bekannten Spritzgussverfahren hergestellt werden können. Solche Formkörper können insbesondere Gefäße zur Aufnahme von Flüssigkeiten oder Pasten sein. Insbesondere können solche Formkörper ausgewählt sein aus Gefäßen, Lampenschirmen, Eimern, Vorratsgefäßen, Fässern, Schalen, Messbechern, Trichtern, Wannen und Gehäuseteilen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird an Hand der Figuren Fig. 1 und 2 beschrieben, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll. Die Figur Fig. 1 zeigt schematisch die Oberfläche eines Spritzgusskörpers X, die Partikel P aufweist (Zur Vereinfachung der Darstellung ist nur ein Partikel abgebildet.). Die Erhebung, die durch den Partikel selbst gebildet wird, weist ein Aspektverhältnis von ca. 0,71 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe des Partikels mH , die 5 beträgt, da nur der Teil des Partikels einen Beitrag zur Erhebung leistet, der aus der Oberfläche des Spritzgusskörpers X herausragt, und der maximalen Breite mB , die im Verhältnis dazu 7 beträgt. Eine ausgewählte Erhebung der Erhebungen E, die durch die Feinstruktur der Partikel auf den Partikeln vorhanden sind, weist ein Aspektverhältnis von 2,5 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe der Erhebung mH' , die 2,5 beträgt und der maximalen Breite mB' , die im Verhältnis dazu 1 beträgt.

In Fig. 2 ist eine rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme eines mit hydrophober

Kieselsäure Aerosil 8200 beschichteten Spritzgusskörpers, hergestellte gemäß Beispiel 1 abgebildet. Es ist gut zu erkennen, dass die Kieselsäurepartikel in der Oberfläche verankert sind. In Bildmitte sind zwei große Kieselsäurepartikelaggregate zu erkennen. Auf der Oberfläche sind aber auch weitere Partikel mit Partikelgrößen von ca. 200 nm zu erkennen.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren wird an Hand der nachfolgenden Beispiele beschrieben, ohne dass die Erfindung auf dieses Ausführungsbeispiel beschränkt sein soll.

Beispiel 1:

- 10 Auf eine Spritzgussform wird eine Suspension von Aerosil R8200® (1 Gew.-%ig in Ethanol) aufgebracht und das Lösemittel (Ethanol) anschließend verdampfen gelassen. Mit der so vorbereiteten Spritzgussform wurde bei einer Werkzeugoberflächentemperatur von 60 °C und einem Druck von 55 bar mit einer Standardspritzgussmaschine (Engel 150/50 S) Rundplättchen
- 15 einem K-Wert von 68, schlagzäh ausgerüstet mit ca. 6 % Bärodur EST 4) spritzgegossen. Die Schmelzetemperatur betrug 195 °C und der Nachpressdruck lag bei 50 bar. Der aus der Spritzgussform erhaltene Spritzgusskörper wies in die Oberfläche eingedrückte Partikel auf. An der so hergestellten Oberfläche des Spritzgusskörpers wurde der Abrollwinkel für einen Wassertropfen dadurch bestimmt, dass ein Tropfen auf die Oberfläche aufgebracht wurde und
- 20 durch immer stärkeres Schrägstellen des Spritzgusskörpers der Winkel bestimmt wurde, bei welchem der Tropfen von der Oberfläche abrollt. Es ergab sich für einen 40 µl großen Wassertropfen ein Abrollwinkel von 8,6 ° und ein Randwinkel von ca. 150 °.

Beispiel 2:

- 25 Gemäß Beispiel 1 wurden Rundplättchen von weiteren Kunststoffen mittels Spritzguss hergestellt, wobei die in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Kunststoffe sowie die dort angegebenen Parameter verwendet wurden. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurden Rundplättchen mit einem Durchmesser von 60 mm und einer Dicke von 4 mm hergestellt. Vor jedem Spritzgusschritt wurde auf die Spritzgussform jeweils eine Suspension von Aerosil
- 30 R8200® 1 Gew.-%ig in Ethanol aufgebracht und das Lösemittel anschließend verdampfen lassen.

Tabelle 1

Produkt	Kunststoff	Langname	Masse (C°)	Form (C°)	Spritzdruck (bar)	Nachdruck (bar)	Nachdruck (sec.)	Kühlzeit (sec.)	Spritz zeit (sec.)
VESTAMID L1600	PA 12	Polyamid	200	50	90	30	10	20	6,2
VESTAMID D16	PA 12	Polyamid	250	60	90	30	16	20	5,06
VESTODU R 1000	PBT	Polybutylenterephthalat	260	60	90	20	16	15	2,81
TROGAMID T5000	PA 6-3T	Polyamid, transparent	280	80	90	35	16	16	3,61
VESTORAN 1900	PPE	Polyphenylenether	300	80	90	35	16	15	3,36
DYFLOR LE	PVDF	Polyvinylidenfluorid	270	80	90	35	16	15	2,76

- 5 Für die so hergestellten Rundplättchen wurden wiederum die Abrollwinkel für einen 40 µl Wassertropfen gemäß Beispiel 1 bestimmt. Zusätzlich wurden Fortschritt- und Rückzugswinkel optisch gemessen. Für die Bestimmung des Fortschrittswinkels wird ein Wassertropfen mittels einer Kanüle auf die Oberfläche gesetzt und durch Zugabe von Wasser durch die Kanüle der Tropfen auf der Oberfläche vergrößert. Während der Vergrößerung gleitet
- 10 der Rand des Tropfens über die Oberfläche und der Kontaktwinkel wird als Fortschrittswinkel bestimmt. Der Rückzugswinkel wird an dem selben Tropfen gemessen, nur wird durch die Kanüle dem Tropfen Wasser entzogen und während des Verkleinerns des Tropfens der Kontaktwinkel gemessen. Der Unterschied zwischen beiden Winkeln wird als Hysterese bezeichnet. Je kleiner der Unterschied ist, desto geringer ist die Wechselwirkung des
- 15 Wassertropfens mit der Oberfläche der Unterlage und desto besser ist der Lotuseffekt. Unsere Erfahrungen zeigen, dass Oberflächen nur dann gute selbstreinigende Eigenschaften aufweisen, wenn diese eine Differenz zwischen Fortschritt- und Rückzugswinkel von maximal 10 ° aufweisen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Zum Vergleich sind in der Tabelle 2 außerdem die Abrollwinkel von Wassertropfen von 40 µl für Rundplättchen angegeben, die
- 20 durch Spritzgießen wie oben angegeben ohne die Verwendung von Mikropartikeln erhalten wurden.

Tabelle 2

Produkt	Kunststoff	Langname	Abrollwinkel (°) 40µl Tropfen	Fortschreit- winkel (°)	Rückzugs- winkel (°)	Abrollwinkel eines unstrukturierten Rundplättchens (°)
VESTAMID L1600	PA 12	Polyamid	0,7	156,1	154,9	31,7
VESTAMID D16	PA 12	Polyamid	1,4	155,1	152,9	49,0
VESTODUR 1000	PBT	Polybutylen- terephthalat	1,6	151,6	147,0	31,8
TROGAMID T5000	PA 6-3T	Polyamid, transparent	3,0	154,3	152,9	38,1
VESTORAN 1900	PPE	Polyphenylenether	3,0	156,8	154,7	29,1
DYFLOR LE	PVDF	Polyvinylidenfluorid	2,4	156,5	154,0	19,6

Wie an Hand der Ergebnisse aus Tabelle 2 eindeutig zu erkennen ist, lassen sich durch
5 Aufbringen von Mikropartikeln auf eine Spritzgussform und anschließendes Spritzgießen mit
dieser Form Formkörper herstellen, die Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften
aufweisen, dass heißt Oberflächen, von denen Schmutzpartikel mittels bewegten Wassers
einfach entfernt werden können.

Patentansprüche:

1. Spritzgusskörper mit zumindest einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften aufweist,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass die Oberfläche zumindest eine fest verankerte Lage von Mikropartikeln aufweist, welche Erhebungen bilden.
2. Spritzgusskörper nach Anspruch 1,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass die Erhebungen eine mittlere Höhe von 20 nm bis 25 μ m und einen mittleren Abstand von 20 nm bis 25 μ m aufweisen.
3. Spritzgusskörper nach Anspruch 1 oder 2,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass die Erhebungen eine mittlere Höhe von 50 nm bis 4 μ m und/oder einen mittleren Abstand von 50 nm bis 4 μ m aufweisen.
4. Spritzgusskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
20 dadurch gekennzeichnet,
dass die Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, ein Aspektverhältnis von 0,3 bis 0,9 aufweisen.
5. Spritzgusskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass die Mikropartikel nanostrukturierte Mikropartikel sind, die eine Feinstruktur mit Erhebungen mit einem Aspektverhältnis von größer 1 aufweisen.
6. Spritzgusskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
30 dadurch gekennzeichnet,
dass die Mikropartikel, ausgewählt sind aus Partikeln von Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten und/oder Polymeren.

7. Spritzgusskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Mikropartikel ausgewählt sind aus Partikeln von pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Mischoxiden, dotierten Silikaten, Titandioxid oder pulverförmige Polymeren.

8. Spritzgusskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Mikropartikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

9. Spritzgusskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Spritzgusskörper selbst ein Material, ausgewählt aus Polycarbonaten, Polyoxymethylenen, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, Polyvinylchlorid, Polyethylenen, Polypropylenen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Polyalkenen, cyclischen Polyalkenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen, Polyacrylnitril oder Polyalkylenterephthalaten, Poly(vinylidenfluorid), Poly(hexafluorpropylen), Poly(perfluorpropylenoxid), Poly(fluoralkylacrylat), Poly(fluoralkylmethacrylat), Poly(vinylperfluoralkylether) oder andere Polymere aus Perfluoralkoxyverbindungen, Poly(isobuten), Poly(4-methyl-1-penten), Polynorbornen als Homo- oder Copolymer sowie deren Gemische, aufweist.

10. Spritzgusskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,

dass die eingedrückten Partikel mit 10 bis 90 % ihres mittleren Partikeldurchmessers in der Oberfläche verankert sind.

11. Spritzgusskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Mikropartikel eine mittlere Partikelgröße (Durchmesser) von 0,02 bis 100 µm aufweisen.

12. Verfahren zur Herstellung von Spritzgusskörpern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 mit

zumindest einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften und durch Mikropartikel gebildete Erhebungen aufweist, durch Spritzgießen,

dadurch gekennzeichnet,

dass Mikropartikel vor einem Spritzgusschritt auf die Spritzgussform aufgebracht werden
5 und anschließend ein Spritzgusschritt durchgeführt wird, bei welchem die Mikropartikel in die Oberfläche des Spritzgusskörpers eingedrückt werden.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12,

dadurch gekennzeichnet,

10 dass zumindest ein Teil der eingedrückten Partikel nur zu maximal 90 % ihres Durchmessers in das Spritzgusskörper eingedrückt werden.

14. Verfahren gemäß Anspruch 12 oder 13,

dadurch gekennzeichnet,

15 dass ein Polymer auf der Basis von Polycarbonaten, Polyoxymethylenen, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, Polyvinylchlorid, Polyethylenen, Polypropylenen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Polyalkenen, cyclischen Polyalkenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen, Polyacrylnitril oder Polyalkylenterephthalaten, Poly(vinylidenfluorid), Poly(hexafluorpropylen), Poly(perfluorpropylenoxid), Poly(fluor-
20 alkylacrylat), Poly(fluoralkylmethacrylat), Poly(vinylperfluoralkylether) oder andere Polymere aus Perfluoralkoxyverbindungen, Poly(isobuten), Poly(4-methyl-1-penten), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer (ABS), Polynorbonen als Homo- oder Copolymer sowie deren Gemische zum Spritzgießen eingesetzt wird.

25 15. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 12 bis 14,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Spritzgussform eine für die Herstellung von herkömmlichen Spritzgusskörpern notwendige Form ist.

30 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Mikropartikel durch Aufsprühen auf die Spritzgussform aufgebracht werden.

17. Verfahren nach Anspruch 16,

dadurch gekennzeichnet,

5 dass die Mikropartikel durch Aufbringen einer Suspension, die hydrophobe Partikel und ein Lösemittel aufweist, auf die Spritzgussform und anschließendes Verdampfen des Lösemittels auf die Spritzgussform aufgebracht wird.

18. Verfahren nach Anspruch 16,

dadurch gekennzeichnet,

10 dass die Mikropartikel durch Aufbringen eines Aerosols, das hydrophobe Partikel und ein Treibgas aufweist, auf die Spritzgussform aufgebracht wird.

19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 18,

dadurch gekennzeichnet,

15 dass das Spritzgießen mit einem Druck von größer 40 bar durchgeführt wird.

20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 19,

dadurch gekennzeichnet,

20 dass die eingesetzten Mikropartikel einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm aufweisen.

21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 20,

dadurch gekennzeichnet,

25 dass Mikropartikel, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, eingesetzt werden

22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 21,

dadurch gekennzeichnet,

dass die eingesetzten Mikropartikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

30 23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 22,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Mikropartikel durch eine Behandlung mit einer geeigneten Verbindung

hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

24. Verfahren gemäß Anspruch 23,
dadurch gekennzeichnet,

5 dass die Mikropartikel vor oder nach dem Verbinden mit der Oberfläche des
Spritzgusskörpers mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden.

25. Formkörper mit einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften und
Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweist, hergestellt nach einem Verfahren gemäß
10 einem der Ansprüche 12 bis 24.

26. Formkörper gemäß Anspruch 25, ausgewählt aus Gefäßen, Lampenschirmen, Eimern,
Vorratsgefäßen, Fässern, Schalen, Messbechern, Trichtern, Wannen und Gehäuseteilen.

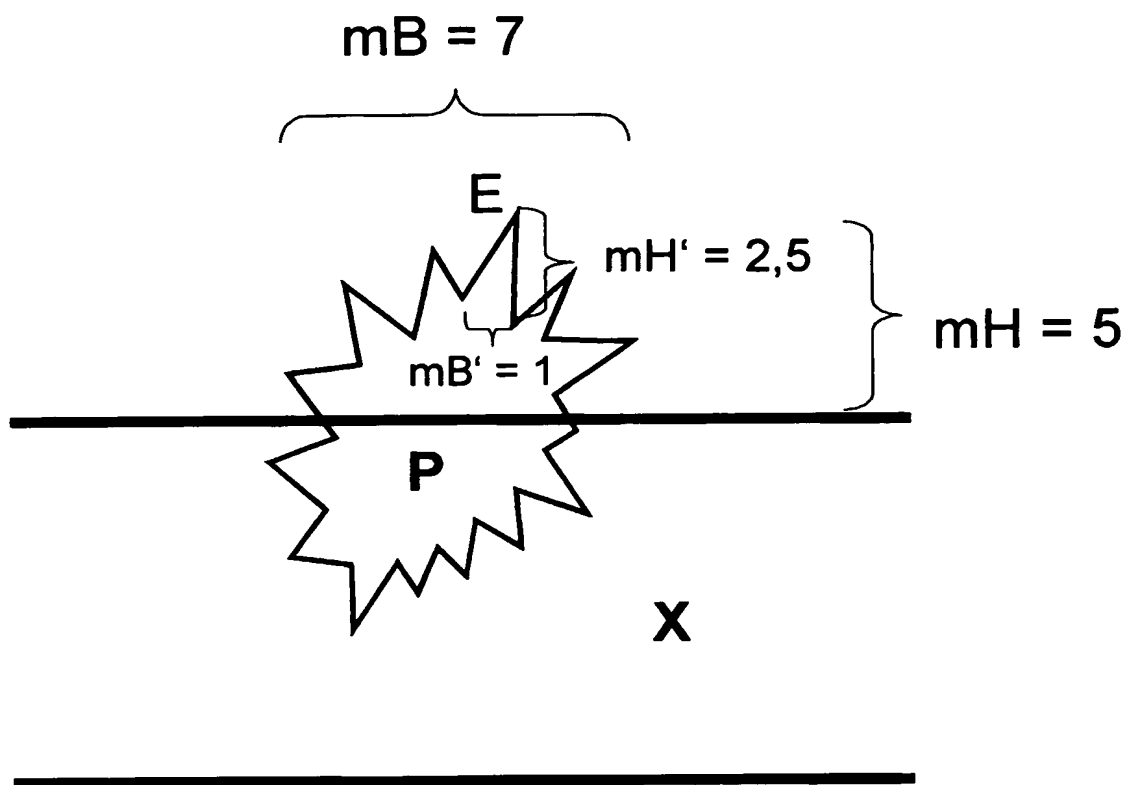


Fig. 1

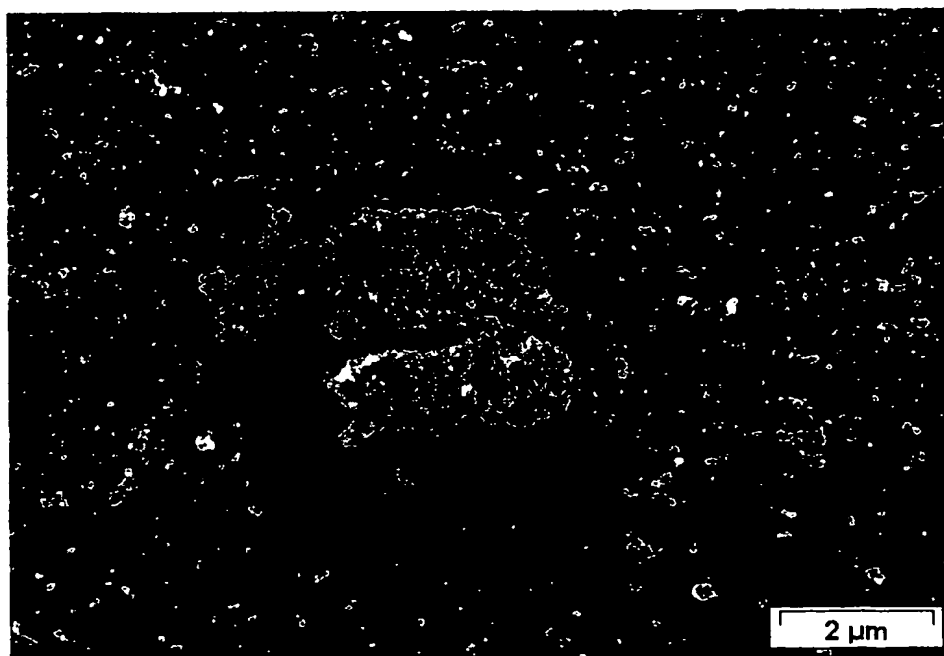


Fig. 2

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



10 SEP 2004



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. September 2003 (18.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2003/076169 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B29C 70/64**,
45/14, B08B 17/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/001114

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Februar 2003 (05.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 10 673.8 12. März 2002 (12.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH** [DE/DE];
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NUN, Edwin** [DE/DE];

Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck (DE). **DAMBACHER, Gernot** [DE/DE]; Grosse Geldstrasse 8, 45657 Recklinghausen (DE). **SCHLEICH, Bernhard** [AT/DE]; Hindemithweg 2, 45657 Recklinghausen (DE). **OLES, Markus** [DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen (DE).

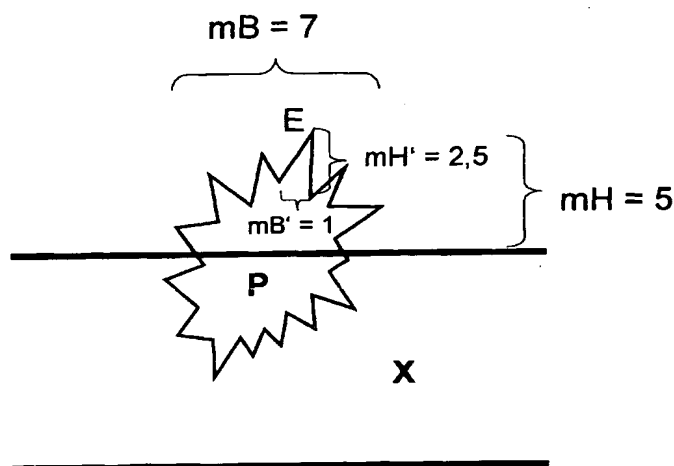
(74) Gemeinsamer Vertreter: **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH**; Intellectual Property Management, PATENTE u. MARKEN, Bau 1042/PB 15, Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: INJECTION MOLDED BODY HAVING SELF-CLEANING PROPERTIES, AND METHOD FOR PRODUCING INJECTION MOLDED BODIES OF THIS TYPE

(54) Bezeichnung: SPRITZGUSSKÖRPER MIT SELBSTREINIGENDEN EIGENSCHAFTEN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG SOLCHER SPRITZGUSSKÖRPER



(57) Abstract: The invention relates to injection molded bodies with surfaces having self-cleaning properties, and to a simple method for producing these self-cleaning surfaces. The inventive method is very simple by virtue of the fact that it can involve the use of existing tools. Injection molded parts are generally produced by using injection molds into which the material is injected. The inventive method uses this technique by applying microparticles to the injection mold before the actual injection molding takes place, whereby, during injection molding, these particles are transferred to the injection molded part while being pressed into the surface thereof. The inventive method makes it possible to obtain self-cleaning surfaces in accordance with the lotus effect, said surfaces comprising particles with a fissured structure, wherein no additional embossed layer or foreign material supporting layer needs to be applied to the shaped bodies. Inventive injection molded bodies can be three-dimensional objects of almost any type.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2003/076169 A3



SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts:

22. Januar 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Spritzgusskörper mit Oberflächen, die selbstreinigende Eigenschaften aufweisen sowie ein einfaches Verfahren zur Herstellung solcher selbstreinigenden Oberflächen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist sehr einfach, da es sich bereits vorhandener Gerätschaften bedienen kann. Üblicherweise werden Spritzgussteile mittels Spritzgussformen hergestellt, in die das Material eingespritzt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren bedient sich dieses Verfahrens, in dem auf die Spritzgussform vor dem eigentlichen Spritzgießen Mikropartikel aufgetragen werden, die beim Spritzgießen auf das Spritzgussteil übertragen werden, in dem die Partikel in die Oberfläche des Spritzgussteils eingedrückt werden. Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind selbstreinigende Oberflächen zugänglich, die Partikel mit einer zerklüfteten Struktur aufweisen, ohne dass eine zusätzliche Prägeschicht oder Fremdmaterialträgerschicht auf die Formkörper aufgebracht werden muss. Erfindungsgemäße Spritzgusskörper können dreidimensionale Gegenstände nahezu jeglicher Art sein.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/01114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B29C70/64 B29C45/14 B08B17/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C B08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 04123 A (BARTHLOTT WILHELM) 15 February 1996 (1996-02-15) page 3, paragraph 3 page 4, paragraph 3 page 5, paragraph 3 ---	1-26
A	EP 0 933 388 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 4 August 1999 (1999-08-04) column 5, line 33 - line 38 ---	1-26
A	EP 1 063 071 A (CONTINENTAL AG) 27 December 2000 (2000-12-27) column 13, line 5 - line 10 ---	1-26
A	US 5 997 675 A (MIYAKE AKITAKA ET AL) 7 December 1999 (1999-12-07) column 4, line 10 - line 31 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

19 August 2003

Date of mailing of the International search report

01/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kujat, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/01114

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 572 023 A (ARIB) 25 April 1986 (1986-04-25) page 4, line 7 - line 15 -----	12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 283 (M-1137), 18 July 1991 (1991-07-18) & JP 03 099814 A (MITSUBOSHI BELTING LTD), 25 April 1991 (1991-04-25) abstract -----	12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/01114

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9604123	A	15-02-1996	AT 174837 T AU 3165595 A CZ 9700245 A3 DE 59504640 D1 DK 772514 T3 WO 9604123 A1 EP 0772514 A1 ES 2128071 T3 HU 75807 A2 JP 10507695 T PL 318260 A1	15-01-1999 04-03-1996 14-05-1997 04-02-1999 23-08-1999 15-02-1996 14-05-1997 01-05-1999 28-05-1997 28-07-1998 26-05-1997
EP 0933388	A	04-08-1999	DE 19803787 A1 AT 226227 T DE 59805966 D1 DK 933388 T3 EP 0933388 A2 JP 11286047 A	05-08-1999 15-11-2002 21-11-2002 24-02-2003 04-08-1999 19-10-1999
EP 1063071	A	27-12-2000	DE 19928863 A1 EP 1063071 A2	04-01-2001 27-12-2000
US 5997675	A	07-12-1999	WO 9604122 A1 US 2001003383 A1 AU 682884 B2 AU 7238494 A DE 69428204 D1 DE 69428204 T2 EP 0721834 A1 US 5817402 A	15-02-1996 14-06-2001 23-10-1997 04-03-1996 11-10-2001 13-06-2002 17-07-1996 06-10-1998
FR 2572023	A	25-04-1986	FR 2572023 A1	25-04-1986
JP 03099814	A	25-04-1991	JP 2033691 C JP 7051293 B US 5736081 A	19-03-1996 05-06-1995 07-04-1998

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01114

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B29C70/64 B29C45/14 B08B17/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B29C B08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 04123 A (BARTHLOTT WILHELM) 15. Februar 1996 (1996-02-15) Seite 3, Absatz 3 Seite 4, Absatz 3 Seite 5, Absatz 3	1-26
A	EP 0 933 388 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 4. August 1999 (1999-08-04) Spalte 5, Zeile 33 - Zeile 38	1-26
A	EP 1 063 071 A (CONTINENTAL AG) 27. Dezember 2000 (2000-12-27) Spalte 13, Zeile 5 - Zeile 10	1-26
A	US 5 997 675 A (MIYAKE AKITAKA ET AL) 7. Dezember 1999 (1999-12-07) Spalte 4, Zeile 10 - Zeile 31	1

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

19. August 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Kujat, C

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01114

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 572 023 A (ARIB) 25. April 1986 (1986-04-25) Seite 4, Zeile 7 - Zeile 15 -----	12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 283 (M-1137), 18. Juli 1991 (1991-07-18) & JP 03 099814 A (MITSUBOSHI BELTING LTD), 25. April 1991 (1991-04-25) Zusammenfassung -----	12

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internatio Aktenzeichen

PCT/EP 03/01114

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9604123	A	15-02-1996	AT 174837 T 15-01-1999
		AU 3165595 A 04-03-1996	
		CZ 9700245 A3 14-05-1997	
		DE 59504640 D1 04-02-1999	
		DK 772514 T3 23-08-1999	
		WO 9604123 A1 15-02-1996	
		EP 0772514 A1 14-05-1997	
		ES 2128071 T3 01-05-1999	
		HU 75807 A2 28-05-1997	
		JP 10507695 T 28-07-1998	
		PL 318260 A1 26-05-1997	
EP 0933388	A	04-08-1999	DE 19803787 A1 05-08-1999
		AT 226227 T 15-11-2002	
		DE 59805966 D1 21-11-2002	
		DK 933388 T3 24-02-2003	
		EP 0933388 A2 04-08-1999	
		JP 11286047 A 19-10-1999	
EP 1063071	A	27-12-2000	DE 19928863 A1 04-01-2001
		EP 1063071 A2 27-12-2000	
US 5997675	A	07-12-1999	WO 9604122 A1 15-02-1996
		US 2001003383 A1 14-06-2001	
		AU 682884 B2 23-10-1997	
		AU 7238494 A 04-03-1996	
		DE 69428204 D1 11-10-2001	
		DE 69428204 T2 13-06-2002	
		EP 0721834 A1 17-07-1996	
		US 5817402 A 06-10-1998	
FR 2572023	A	25-04-1986	FR 2572023 A1 25-04-1986
JP 03099814	A	25-04-1991	JP 2033691 C 19-03-1996
		JP 7051293 B 05-06-1995	
		US 5736081 A 07-04-1998	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.